

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(2)

(11)Publication number : 2002-208401

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-001816

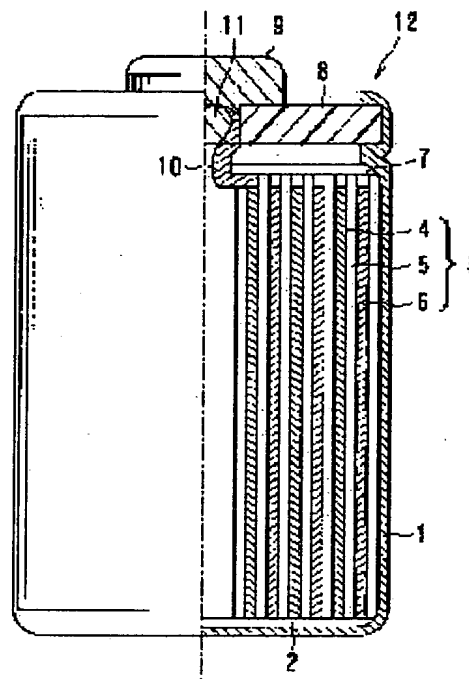
(71)Applicant : TOSHIBA ELECTRONIC
ENGINEERING CORP
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.01.2001

(72)Inventor : OYA YASUMASA
AMAMIYA KAZUKI
SHIRAKAWA YASUHIRO**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ITS MANUFACTURING METHOD AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material, its manufacturing method and nonaqueous electrolyte secondary battery which can drastically improve battery characteristics by improving the sphericity and making the active material particle diameter small.

SOLUTION: The positive electrode active material is composed of lithium-containing transition metal complex oxide practically expressed in a formula: $\text{Li}_x\text{T}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (where, T denotes, at least, a kind of elements selected from transition metals, M, at least, a kind of elements selected from Mg, Al, Si, Ti, Zn, Zr and Sn, and x, y, and z denote figures satisfying $0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 < z \leq 0.1$, respectively).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

2/2 ページ

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-208401

(P2002-208401A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 2 9
	4/02		C 5 H 0 5 0
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-1816 (P2001-1816)

(22) 出願日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(71) 出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 大屋 義正

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東

芝電子エンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

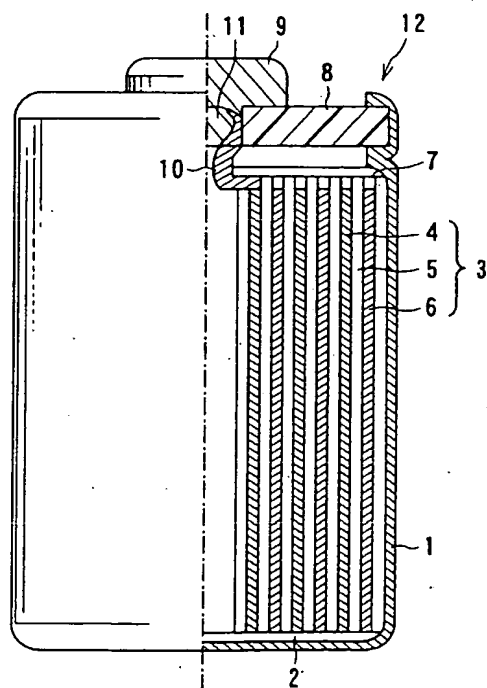
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質粒径を微細化した上で球状度を改善することにより電池特性を大幅に向上させることが可能な正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 一般式： $Li_xT_yM_zO_2$ (式中、Tは遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である) で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $Li_x T_y M_z O_2$ （式中、Tは遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】 一般式： $Li_x T_{1+y} M_z O_4$ （式中、TはMn, Co, Ni, Fe, V, Cr, Tiから選択される少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.2$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする正極活物質。

【請求項3】 前記正極活物質が、一般式： $Li_x Co_y M_z O_2$ （式中、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 遷移金属元素を含有するとともに、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素を上記遷移金属元素に対して10at%以下含有する粒子から成ることを特徴とする請求項1または2記載の正極活物質。

【請求項5】 前記Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素が酸化物粒子として活物質組織内に分散して存在し、その酸化物粒子の平均粒径が $1.0 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項4記載の正極活物質。

【請求項6】 前記正極活物質粒子の長軸径に対する短軸径の比（アスペクト比）の平均値が0.5以上であることを特徴とする請求項4記載の正極活物質。

【請求項7】 遷移金属成分粉末に平均粒径が $1.0 nm \sim 1 \mu m$ であり、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の金属化合物微粒子を上記遷移金属元素量に対して10at%以下の割合で添加して原料混合体を調製し、この原料混合体を成形後、焼成することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項8】 遷移金属元素を含有するとともに、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素を上記遷移金属元素に対して10at%以下含有する粒子から成る正極活物質

を含有する正極と、前記正極とセパレータを介して配置された負極と、前記正極、前記セパレータおよび前記負極を収納する電池容器と、前記電池容器内に充填された非水電解液とを具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に用いられる正極活物質、その製造方法およびその活物質を用いた非水電解液二次電池に係り、特に活物質粒径を微細化した上で球状度を改善することにより電池特性を大幅に向上させることが可能な正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パーソナルコンピュータ、携帯型情報端末（PDA）、携帯電話などが急速に普及し、モバイルコンピューティング化が進行している。それに伴って、多機能化する携帯用電子機器などの長時間稼動を可能にすることが望まれている。そこで、携帯用電子機器をはじめとする各種電子機器の電源として用いられる二次電池に対しては、小型・高容量化が強く要求されるようになってきている。

【0003】このような要求を満たす二次電池としては、例えばリチウム塩を含む非水電解液を使用したリチウムイオン二次電池が知られている。リチウムイオン二次電池では、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ や $LiMn_2O_4$ などのLi含有遷移金属複合酸化物が正極活物質として用いられている。負極には炭素系の材料が用いられ、かつ非水溶媒中に $LiPF_6$ や $LiBF_4$ などのリチウム塩を溶解した非水電解液が用いられている。このようなリチウムイオン二次電池は、携帯用電子機器の電源などとして多量に使用されている。

【0004】 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの正極活物質は、通常、酸化コバルトや酸化ニッケルと炭酸リチウムとの混合物を大気中にて $900^\circ C$ 程度の温度で焼成して複合酸化物化することにより製造されている。リチウムイオン二次電池においては、正極活物質が電池性能などに大きく影響を及ぼす。そこで、電池性能の向上や正極活物質の製造上の問題などを解決するために、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ などに対する種々の添加材料が提案されている。

【0005】例えば、特許第1989293号公報には、Sn, In, Al等の添加材料を添加させることにより、サイクル特性などの電池特性を向上させることを試行した例が開示されている。

【0006】一方、リチウムイオン二次電池のレート特性、温度特性などを向上させるためには、正極活物質の粒径は小さく、かつ粒子形状が球状であることが望ましいという知見を本発明者らは得ている。特に、電池の低温特性を高めるためには、正極活物質の粒径の微細化が

必須とされている。

【0007】ここで、正極活物質の粒径および形状は焼成温度によって制御することが一般的である。具体的には、800℃程度の低温で焼成することにより、小粒径で球状の正極活物質が得られることが判明している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、低温焼成した正極活物質は、反応が十分に進行しないことに基づいて、二次電池の充放電特性などを低下させてしまうという問題がある。これは、低温焼成により LiCoO_2 などが十分に成長しないためである。したがって、十分な電池特性を発揮し得る正極活物質を得ることは困難であった。

【0009】一方、小粒径の正極活物質を得るための手段として、粒径制御のための元素を添加する方法も試行されている。例えば、現時点では未公開である特願平11-167526号明細書に記載されているように、特に添加元素による粒径制御効果は高く、添加元素により粒子成長が抑制されるため、高温での焼成操作が可能となり、結晶性が高く、粒度分布がシャープな正極活物質も得られている。

【0010】しかしながら、添加元素成分を含有する正極活物質を実際に二次電池に用いた場合には、ガスの発生による電池内部の圧力上昇が起こり易く、電池缶の膨張が引き起され、極端な場合には電池の圧力弁が作動して二次電池の破壊に繋がるという安全性が不十分であるという問題点もあった。

【0011】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に活物質粒子を微細化した上で粒子形状を球状化することにより、充放電特性、温度特性、レート特性などの電池特性を向上させると共に、電池内圧力の上昇などを効果的に防止することが可能な正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る正極活物質は、

一般式： $\text{Li}_x\text{T}_y\text{M}_z\text{O}_2$ …… (1)

(式中、Tは遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、 x, y および z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である)で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から構成されることを特徴とする。

【0013】また本発明に係る他の正極活物質は、

一般式： $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_z\text{O}_4$ …… (2)

(式中、TはMn, Co, Ni, Fe, V, Cr, Tiから選択される少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択

された少なくとも1種の元素を示し、 x, y および z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.2$ を満足する数である)で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成ることを特徴とする。

【0014】さらに、前記正極活物質が、

一般式： $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ …… (3)

(式中、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、 x, y および z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である)で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から構成されることが好ましい。

【0015】また上記正極活物質が、遷移金属元素を含有するとともに、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素を上記遷移金属元素に対して10at%以下含有する粒子から成ることが好ましい。さらに、前記Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素が酸化物粒子として活物質組織内に分散して存在し、その酸化物粒子の平均粒径が1.0μm以下であることが好ましい。

【0016】また、前記正極活物質粒子の長軸径に対する短軸径の比(アスペクト比)の平均値が0.5以上であることが好ましい。

【0017】また本発明に係る正極活物質の製造方法は、遷移金属成分粉末に平均粒径が1.0nm~1μmであり、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の金属の化合物微粒子を上記遷移金属元素量に対して10at%以下の割合で添加して原料混合体を調製し、この原料混合体を成形後、焼成することを特徴とする。

【0018】さらに、本発明に係る非水電解液二次電池は、遷移金属元素を含有するとともに、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択される少なくとも1種の金属元素を上記遷移金属元素に対して10at%以下含有する粒子から成る正極活物質を含有する正極と、前記正極とセパレータを介して配置された負極と、前記正極、前記セパレータおよび前記負極を収納する電池容器と、前記電池容器内に充填された非水電解液とを具備することを特徴とする。

【0019】本発明に係る正極活物質は、遷移金属元素(以下、T成分という。)を含有するとともに、Mg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の金属元素(以下「M成分」いう。)を上記遷移金属元素Tの含有量に対して10at%以下と微量に含有するものである。これらのM成分元素は、いずれも正極活物質の粒径を微細に制御し得る上に活物質の球状度を高くすることが可能である。

【0020】上記M成分の含有量がT元素量に対して1

0 at%を超えるように過大量添加するとM成分の触媒作用が活性化されて非水電解液のガス化が促進されて電池内圧の上昇を招くため好ましくない。上記M成分は、極微量の添加で、その効果を十分に発揮できる。したがってM成分の含有量は、T成分量に対して10 at%以下と規定されるが、1 at%以下が好ましく、さらには0.1 at%以下がより好ましい。

【0021】さらに上記M成分となる金属元素は活物質組織内に偏析せずに均一に分散して存在することが電池特性を高める上で好ましい。特にM成分が酸化物として存在し、その酸化物の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このM成分の酸化物粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ を超えるように粗大化すると、充放電特性や温度特性などの電池特性が低下してしまう。そのため、平均粒径は $1.0\mu\text{m}$ 以下と規定されるが、 $0.1\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、さらには $0.01\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

【0022】すなわち、極微量のM成分を含有する本発明の正極活物質は、通常の条件下での焼成により粒径を微細化することができる。さらに、シャープな粒度分布が得られる。これらによって、充放電特性や温度特性などの電池特性を向上させることが可能となる。

【0023】その上で、上記したような効果をもたらすM成分の含有量を極微量としていることから、電池内圧の上昇を抑制することができる。上記M成分が存在する場合のガス発生メカニズムは十分には解明されていないが、M成分の触媒作用による電解液のガス化などが考えられる。本発明ではM成分の含有量を極微量としているため、M成分の触媒作用が抑えられ、これにより電解液のガス化などを防ぐことが可能になると考えられる。

【0024】また本発明において、前記正極活物質粒子の長軸径に対する短軸径の比（アスペクト比）の平均値が0.5以上であることが望ましい。このアスペクト比が0.5未満となるように正極活物質粒子形状が不定形であったり、長棒状である場合には、活物質粒子の正極への充填率が低くなり電池特性が低下してしまう。

【0025】このアスペクト比が0.5以上であれば正極材組織内の空間的な全てのベクトル方向に対して粒子の形状が球状の等方的構造を有し、正極への活物質粒子の充填率が高まり、また粒子同士の接触状態も均一になるため電池特性が向上する。そのため活物質粒子の平均アスペクト値は0.5以上と規定されるが、0.7以上がより好ましく、さらに0.8以上が特に好ましい。

【0026】なお、上記正極活物質のアスペクト比などの粒子形状は、図4(a)、(b)に示すような方法により評価測定することができる。すなわち、正極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して視野内からランダムに20個の正極活物質粒子13を抽出し、各粒子像の中心位置を求め、この中心を通る最長径を長軸径 d_1 とする一方、この長軸と直交する方向の径を短軸径 d_2

とし、各粒子の長軸径 d_1 に対する短軸径 d_2 の比をアスペクト比とし、20個の粒子についてのアスペクト比の平均値を算出して平均アスペクト比とした。

【0027】また、本発明において、正極活物質は、一般式： $\text{Li}_x\text{T}_y\text{M}_z\text{O}_2$ …… (1)

（式中、Tは遷移金属から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成る。

【0028】また、本発明の他の態様として、正極活物質は、

一般式： $\text{Li}_x\text{T}_{1+y}\text{M}_z\text{O}_4$ …… (2)

（式中、TはMn, Co, Ni, Fe, V, Cr, Tiから選択される少なくとも1種の元素を示し、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 < z \leq 0.2$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から成る。

【0029】(1)式で表されるLi含有遷移金属複合酸化物において、T元素としてはCo, Ni, Mn, Fe, Vなどの各種の遷移金属を用いることができる。極微量のM成分による粒径の微細化は、特にT元素の少なくとも一部としてCoを用いた場合により効果的に得られる。

【0030】したがって、前記正極活物質を、

一般式： $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ …… (3)

（式中、MはMg, Al, Si, Ti, Zn, ZrおよびSnから選択された少なくとも1種の元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 < z \leq 0.1$ を満足する数である）で実質的に表されるLi含有遷移金属複合酸化物から構成することが、より好ましい。このようなLi含有Co複合酸化物は、電池容量などの点からも好ましい正極活物質である。

【0031】上記した一般式(1), (2), (3)において、xの値は0.9~1.15の範囲、yの値は0.85~1.00の範囲とする。xおよびyの値が上記した範囲を外れると、いずれの場合にも十分な電池容量が得られない。

【0032】x/y比は1以上とすることが好ましい。x/y < 1であると十分な結晶性が得られないため、サイクル特性や電池容量が低下する。

【0033】また前記一般式(1), (3)において、M成分の添加割合zは $0 < z \leq 0.1$ の範囲として規定されるが、好ましくは $0.00001 \leq z \leq 0.1$ の範囲が望ましく、さらには $0.0001 \leq z \leq 0.1$ の範囲

図がより好ましい。

【0034】一方、前記一般式(2)において、M成分の添加割合 z は $0 < z \leq 0.2$ の範囲として規定されるが、好ましくは $0.00002 \leq z \leq 0.2$ の範囲が望ましく、さらには $0.0002 \leq z \leq 0.2$ の範囲がより好ましい。

【0035】上記M成分が全く含有されていない正極活物質 ($z = 0$) では、大気中で温度約 900°C に加熱するような通常の焼成法で原料を処理した場合、生成する活物質の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 以上と極めて粗大になってしまう。このように粒径が粗大な正極活物質を電池に用いた場合、常温での特性については、大きな問題はないが、例えば -20°C 程度の低温で使用した場合には容量が小さくなり温度特性が悪くなる。そのため、可及的に平均粒径が小さい正極活物質とすることが電池特性を向上させる上で重要である。

【0036】極微量のM成分を含むLi含有遷移金属複合酸化物は、微量添加されたM成分に基づいて、通常の条件下での焼成で粒径を微細化することができる。上記(1)式で表されるLi含有遷移金属複合酸化物によれば、各金属元素の出発原料(例えば酸化物や炭酸塩)を所定の比率で混合した混合物を、例えば大気中、約 900°C で焼成した場合においても、M成分の添加効果により、例えば $10\mu\text{m}$ 以下という平均粒径(50%D値)を実現することができる。Li含有遷移金属複合酸化物(正極活物質)の平均粒径は $3 \sim 8\mu\text{m}$ の範囲とすることがさらに好ましい。

【0037】一方、従来の正極活物質の粒子の立体形状を、図5(b)に示すように、層を重ねる方向(003)ベクトル方向)、およびそれに垂直な方向(110)ベクトル方向)で表現する場合、正極活物質の基本格子は六方晶系であるので、(003)ベクトル方向とは c 軸方向であり、(110)ベクトル方向とは a 軸方向を指す。

【0038】この場合、M成分を全く添加しないとき、すなわち $z = 0$ の場合では、(110)ベクトル方向の成長、すなわち c 軸に垂直な方向の成長が支配的となり、塗布膜としたとき c 軸方向に著しく配向し易い扁平粒子や不定形状の粒子が成形される。このような選択配向が支配的になった粒子では正極活物質充填時の空間的等方性が失われ、電池のレート特性が悪化してしまう。

【0039】そのため、本発明では粒子形状が空間的に等方的に成長した球状の正極活物質を使用している。具体的には正極活物質粒子の長軸径に対する短軸径の比(アスペクト比)が平均値で 0.5 以上の球状の正極活物質粒子を用いている。

【0040】上記のような微細性および球状度を有する正極活物質を得るためには、本発明のようにM成分などの添加元素を含有させる以外に、下記のような方法も試行されているが、いずれの方法も電池特性の全てを満足

させるものではない。すなわち、 $Li/x/y$ を 1 未満とした場合は、微細で球状の活物質粒子は得られるが、前記の通り電池容量が十分ではない。一方、原料体を低温焼成する場合でも、微細で球状の活物質粒子が得られるが、正極活物質の形成が不十分となり、満足できる電池容量が得られない。

【0041】本発明方法によって作製した正極活物質は、これまで困難とされてきたM元素添加組成においても粒径微細化効果が得られ、電池特性が良好な正極活物質を得ることができる。これは、合成時に結果として生成される添加元素化合物が全ての空間領域に均一に分布することになること、さらに、活物質粒子の形状が空間的に等方的に成長した球状の活物質が得られたことによる。このような正極活物質の合成は、より微細な添加元素材料を用いることにより可能となる。

【0042】ここで、より微細な添加元素材料とは、従来用いてきた材料よりもさらに平均粒径が $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ と小さいサブミクロン領域ないしナノサイズ領域の微細粒子材料のことである。このような材料には乾式の粉末微粒子材料または湿式のゾル微粒子材料とがあり、前者はサブミクロンスケールまたはナノスケールで合成したり、あるいは微粉碎されたものであり、後者は水またはそれ以外を分散媒とした金属化合物粒子から成るゾルである。

【0043】上述したような微細な粒子材料を使用して製造され、粒径を微細化するとともに球状化したLi含有遷移金属複合酸化物(正極活物質)によれば、リチウムイオン二次電池の充放電特性や温度特性などが向上する。特に、リチウムイオン二次電池の低温特性は正極活物質の粒径に強く影響される。したがって、粒径を微細化したLi含有遷移金属複合酸化物を使用することによって、低温(例えば -20°C)での電池容量を十分に維持することが可能となる。これは装置の使用可能時間の向上に大きく貢献する。

【0044】上述した正極活物質と共に混合して正極合剤を形成する導電剤および結着剤としては、従来から非水電解液二次電池用として用いられている、種々の材料を使用することができる。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などが用いられる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレンプロピレンジエン共重合体(EPDM)、スチレンブタジエンゴム(SBR)などが用いられる。

【0045】正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 $80 \sim 95$ 質量%、導電剤 $3 \sim 20$ 質量%、結着剤 $2 \sim 7$ 質量%の範囲とすることが好ましい。正極活物質、導電剤および結着剤を含む懸濁物を塗布、乾燥させる集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔などが用いられる。

【0046】セパレータ、負荷、非水電解液などの他の

電池構成要素についても、従来から非水電解液二次電池用として使用されている種々の材料および構成を適用することができる。例えば、セパレータとしては合成樹脂製不織布、ポリエチレン製多孔質フィルム、ポリプロピレン製多孔質フィルムなどが用いられる。

【0047】負極は負極活物質と結着剤とを適当な溶媒に懸濁し、この懸濁液を集電体に塗布、乾燥して薄板状とすることにより作製される。負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な、熱分解炭素類、ピッチ・コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂のような有機高分子化合物の焼成体、炭素繊維、活性炭などの炭素材料、または金属リチウム、Li-Al合金のようなリチウム合金、ポリアセチレンやポリピロールのようなポリマーなどが用いられる。結着剤には正極と同様なものが用いられる。

【0048】負極活物質と結着剤の配合割合は、負極活物質90～95質量%、結着剤2～10質量%の範囲とすることが好ましい。負極活物質および結着剤を含む懸濁物を塗布、乾燥させる集電体としては、例えば銅、ステンレス、ニッケルなどの箔、メッシュ、パンチドメタル、ラスメタルなどが用いられる。

【0049】さらに、非水電解液は非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。非水溶媒としては、例えばリチウムイオン二次電池の溶媒として公知の各種非水溶媒を用いることができる。非水電解液用の非水溶媒は特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどとの混合溶媒などが用いられる。

【0050】電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩が例示される。このような電解質の非水溶媒に対する溶解量は0.5～1.5mol/L(リットル)の範囲とすることが好ましい。

【0051】図1は本発明の非水電解液二次電池をリチウムイオン二次電池に適用した一実施形態の構造を一部断面で示す図である。同図においては、1は例えばステンレスからなる電池容器(電池缶)である。この電池容器1の底部には絶縁体2が配置されている。電池容器1の形状としては、例えば有底円筒状や有底角筒状などが適用される。本発明は円筒形二次電池および角型二次電池のいずれにも適用可能である。

【0052】電池容器1は負極端子を兼ねており、このような電池容器1内に発電要素として電極群3が収納されている。電極群3は、正極4、セパレータ5および負極6をこの順序で積層した帯状物を、負極6が外側に位置するように、例えば渦巻き状に巻回した構造を有して

いる。電極群3は渦巻き型に限らず、正極4、セパレータ5および負極6をこの順序で複数積層したものであってもよい。

【0053】電極群3が収納された電池容器1内には、非水電解液が収容されている。電池容器1内の電極群3の上方には、中央部が開口された絶縁紙7が載置されている。電池容器1の上方開口部には絶縁封口板8が配置されている。絶縁封口板8は、電池容器1の上端部付近を内側にかしめ加工することによって、電池容器1に対して液密に固定されている。

【0054】絶縁封口板8の中央部には、正極端子9が嵌合されている。正極端子9には正極リード10の一端が安全弁11を介して接続されている。正極リード10の他端は、正極4に接続されている。負極6は図示しない負極リードを介して、負極端子である電池容器1に接続されている。これによって、非水電解液二次電池としてのリチウムイオン二次電池12が構成されている。

【0055】上述したように本発明に係る正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池によれば、正極活物質の粒径の微細化および球状化さらにシャープな粒度分布などに基づいて、優れた電池容量、充放電特性、温度特性(特に低温特性)などが得られる。その上で、電池内でのガス発生などを極力抑止することができるため、ガス発生に起因する電池内圧力の上昇を防止することが可能となり、二次電池の安全性や品質を高めることができる。

【0056】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

【0057】実施例1～2および比較例1

表1に示すように、 LiCoM_zO_2 (但し、MはSn, Al, Ti, Si, Zn, Zr, Mgのいずれか一種のM元素)の組成を有し、このM元素の添加量zが、0、(比較例1)、0.001(実施例1)および0.0007(実施例2)となるように、コバルト化合物原料とリチウム化合物原料と平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であるM成分の添加材料粉末とを配合して十分に混合した後、成形し、空気雰囲気中で900℃の温度で5時間焼成することにより、それぞれLi含有遷移金属複合酸化物粒子から成る正極活物質をそれぞれ調製した。各正極活物質をCuK α 線による粉末X線回折法により測定したところ、 LiCoO_2 の回折パターンとほぼ一致する結果が得られた。

【0058】また、得られた複合酸化物の組成分析を以下に示す要領で行ったところ、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.0}\text{M}_z\text{O}_2$ と表1に示す組成を有していることが確認された。なお、Coは試料を塩酸で分解し、EDTA溶液を添加した後、亜鉛溶液を用いて逆滴定を行って定量した。LiおよびM成分は、試料を塩酸で分解し、ICP測定を行うことにより定量した。

【0059】また、調製した各正極活物質試料を0.5gずつ採取して100mLの水中で攪拌し、さらに超音波分散を100W、3minの条件で実施した。この懸濁液について、LEEDS&NORTHROP社製のMICROTRAC II PARTICLE-SIZE

ANALYZER TYPE7997-10を使用し*

LiCoM₂O₂におけるM成分添加量zと正極活物質の平均粒径(単位:μm)との関係

試料No	z	Mg	Al	Si	Ti	Zn	Zr	Sn
比較例1	0	13.07						
実施例1	0.0001	7.99	6.92	6.02	9.87	9.12	4.77	3.54
実施例2	0.0007	5.72	5.48	5.39	7.44	7.69	3.98	3.33
実施例1a	0.0001	7.82	6.78	5.89	9.25	8.92	4.62	3.30
実施例2a	0.0007	5.65	5.34	5.21	7.25	7.48	3.89	3.25

【0061】上記表1に示す結果から明らかなように、各種M成分の添加によって粒子成長抑制効果が現われていることが判明し、特にM成分としてSn、Zrの添加が有効であることが確認できた。またM成分の添加量が多い方がより有効に粒子成長が抑制されている。一方、M成分を添加していない比較例1(z=0)においては、平均粒径が13μm超となり、微細化効果が得られていない。

【0062】また、各正極活物質粒子のSEM写真を画像解析することにより、平均アスペクト値を求めたところ、実施例1~2では、0.81~0.92と高く、立体的にほぼ等方的な形状を有する一次粒子またはこの一次粒子が集合した二次粒子から構成されており、その平均粒径は3~10μmと微細であった。一方、比較例1では平均アスペクト比は0.46であり、不定形状の粒子が多かった。

【0063】また、M成分の添加方法について、さらに平均粒径が1nm~1.0μmの微粒子を分散させた金属化合物ゾルを所定比率で添加した場合についても同様に処理を行った。この場合の金属化合物ゾルとは、M元素金属化合物微粒子が水またはそれ以外の分散媒中に均一に分散したコロイド溶液系を指す。また、この金属化合物微粒子の平均粒径は好ましくは1nm~0.5μmが望ましく、さらには1nm~0.3μmがより好ましい範囲である。この結果、上記表1における実施例1a~実施例2aに示すように微細化効果が得られた。

【0064】さらに、M元素の添加については、金属化合物を水またはそれ以外の溶媒に溶解し、金属イオンとして分散させた溶液系での添加も同様に処理を行ったところ、ゾルを使用した場合と同様な効果が得られた。

【0065】実施例3~14および比較例2~14表2に示す組成となるように正極活物質の原料混合比をそれぞれ変化させた点、および表2に示すように活物質の平均粒径を変化させた点以外は実施例1と同様な条件で処理して、それぞれ正極活物質としての複合酸化物を合成した。

【0066】本実施例品のように平均粒径が小さい活物

*で粒度分布を測定し、これから各活物質の平均粒径(50%D値)をそれぞれ求めた。測定結果を下記表1に示す。

【0060】

【表1】

質微粒子を用いた場合、M成分の添加量を減少させても局所的な組成においても均一な混合状態が実現する。しかし、従来のような粒径の大きい活物質材料を使用した場合、M成分の添加量を減少させるとローカルな組成に偏りが生じ、結果として粒子成長抑制効果を享受できない活物質粒子が存在することになる。このため、M成分の添加量を減少させていくにつれ、同じ組成においても実施例と比較例とではそれらの粒径に差が生じることになる。

【0067】これら各実施例および比較例に係る複合酸化物をCuKα線による粉末X線回折法により測定したところ、LiCoO₂の回折パターンとほぼ一致した。また、得られた複合酸化物の組成分析および粒度分布(平均粒径)の測定を実施例1と同様に実施した。これらの結果を表2に示す。

【0068】次に、得られた各複合酸化物を正極活物質として用い、この正極活物質90質量%と導電剤としてグラファイト6質量%と結着剤としてポリフッ化ビニリデン4質量%とを混合して正極合剤を調製した。この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、これをアルミニウム箔に塗布し、乾燥させた。これをローラープレス機で圧縮成形した。得られた圧縮成形体を所定のサイズに裁断することによって、シート状の正極を得た。

【0069】次に、炭素材料93質量%と結着剤としてポリフッ化ビニリデン7質量%とを混合して負極合剤を調製した。この負極合剤を用いる以外は、正極と同様にシート状の負極を作製した。

【0070】上述したシート状の正極と微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータとシート状の負極をこの順序で積層し、この積層物を負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回することにより電極群を作製した。この電極群にリードを取り付けて有底円筒状の電池容器(電池缶)に収容した。さらに、電池容器内に非水電解液を注入した後、これを封入することにより、図1に示すような円筒形非水電解液二次電池を組み立てた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とメ

チルエチルカーボネート (MEC) の1:1混合溶媒に、 1mol/L の濃度で LiPF_6 を溶解して調製した。

【0071】このようにして作製した円筒形非水分解液二次電池としてのリチウムイオン二次電池の低温特性と電池内圧力を、以下のようにして測定、評価した。これらの測定結果を表2および図2、図3に示す。

【0072】低温特性は、 20°C の環境の下で、1Aの電流制限を設けて4.2Vの定電圧充電を5時間行い、1時間の休止の後、2.7Vまで1Aで放電を行った。この際の放電容量を $\text{Cap}(20)$ とする。次いで、1時間の休止の後に、1Aの電流制限を設けて4.2Vの定電圧充電を5時間行い、さらに -20°C まで温度を下げて、1Aで放電を行った。この際の放電容量を $\text{Cap}(-20)$ とする。これらの容量比 $(\text{Cap}(-20) \times$

$\text{Cap}(20))$ を低温時の容量維持率とした。

【0073】電池内圧力は以下のようにして測定した。なお、電池内圧力の測定に用いた電池は、予め圧力計を取り付け、容器(缶)内部の圧力を測定できるようにした。 20°C の環境の下で、1Aの電流制限を設けて4.2Vの定電圧充電を5時間行い、 85°C の環境に入れて24時間放置した後、 20°C の環境に戻して、電池の温度が 20°C になったときの内部圧力を測定した。

【0074】上記各実施例および比較例に係る正極活物質の組成、平均粒径、低温時の容量維持率を下記表2に示す。またM成分の添加割合 z と活物質の平均粒径と容量維持率との関係を図2に示す。

【0075】

【表2】

組成 ($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$)			試料 No.	活物質平均粒径 (μm)	低温時の容量維持率 $\text{Cap}(-20)/\text{Cap}(20)$ (%)	試料 No.	活物質平均粒径 (μm)	低温時の容量維持率 $\text{Cap}(-20)/\text{Cap}(20)$ (%)
x	y	z						
1.05	1	0	比較例 2	13.07	10			
1.05	1	0.0000003	比較例 3	9.61	20	実施例 3	6.78	25.6
1.05	1	0.000001	比較例 4	7.37	25	実施例 4	4.38	32.8
1.05	1	0.000003	比較例 5	6.21	27	実施例 5	3.76	39.0
1.05	1	0.00001	比較例 6	4.97	32	実施例 6	3.71	41.0
1.05	1	0.00003	比較例 7	4.43	40	実施例 7	3.46	44.4
1.05	1	0.0001	比較例 8	3.66	42	実施例 8	3.30	46.0
1.05	1	0.0003	比較例 9	3.45	42.5	実施例 9	2.96	47.5
1.05	1	0.0007	比較例 10	3.56	43	実施例 10	3.25	47.0
1.05	1	0.002	比較例 11	3.44	43	実施例 11	3.11	48.1
1.05	1	0.01	比較例 12	3.59	44	実施例 12	3.06	47.5
1.05	1	0.05	比較例 13	3.42	44	実施例 13	3.15	47.7
1.05	1	0.1	比較例 14	3.56	44	実施例 14	3.06	48.5

【0076】上記表2および図2に示す結果から明らかに、M成分としてのSnを添加しない場合($z=0$)には、活物質の平均粒径が粗大化し、低温時の容量維持率が低下して電池の低温特性が悪化してしまう。

【0077】また、 z が0.0001未満の範囲では、比較例と較べて実施例の方がSnによる粒径微細化効果が有効に得られており、さらに各実施例の方が容量維持率 $\text{Cap}(-20)/\text{Cap}(20)$ が著しく改善されていることが確認できる。

【0078】また各実施例および比較例に係る活物質試料について、エネルギー分散型X線分析法(EDX)を用いて、構成元素の分布状態を測定した。なお、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)としては日本電子データム株式会社製のJED-2140を用い、加速電圧

20 kV の条件で電子ビームを試料上で二次元走査して面分析を行った。面分析にはマッピング手法を用いて、二次元画を多数の画素として信号をコンピュータ処理して、カラー化し成分分布を精密に表示させた。

【0079】図7および図8は、それぞれ実施例および比較例に係る正極活物質のSEM観察組織図の上に、M成分としてのSn元素の分布状態を示すEDXデータを重ね合わせた図である。

【0080】図7に示すように、各実施例に係る正極活物質においては、M成分(Sn)の添加量を減少させても微細組織レベルにおいても均一な混合状態が得られていることが確認できた。一方、図8に示すように、比較例においては、M成分(Sn)の添加量が減少するに伴って、局部的に組成の偏りが存在することになり、粒子

成長が顕著な活物質も存在していることが判明した。

【0081】すなわち、各実施例においては、M元素の添加量を減少させた場合においても、所望の平均粒径を有する正極活物質を得ることが可能である。また、微細なM元素原料を用いているために、各成分が混合した全ての組成領域において均一な組成分布が成立する。したがって、M元素成分の偏析が生じにくく、組織のマッピングデータにおいてもM元素化合物の目立った凝集状態は観察されない。

【0082】一方、従来の製法で作成した比較例の正極活物質において、実施例と同様な微細化効果を得るためには、全ての微小組織領域においてもM元素を存在させる必要がある。そのため、比較例においては、M元素の添加量を必然的に増加させる必要があり、その結果、図8に示すように活物質組織において局所的な組成の偏りが存在することになり、組織内にM元素化合物の偏析・凝集部14が存在することが確認できる。

10

*

平均粒径 (μm)	電池缶内圧力 (kgf/cm ²)			
	従来品		本発明品	
3.7	比較例7	1.14 (z=0.0001)	実施例6	1.13 (z=0.00001)
4.4	比較例8	1.12 (z=0.00003)	実施例4	1.08 (z=0.000001)

【0086】図3に示す結果から明らかなように、実施例に係る二次電池によれば活物質の全ての粒径範囲において比較例より電池缶内圧力が低くなっており、より安全性に優れている。また活物質の平均粒径が近似する実施例と比較例での電池缶内圧力の差を示す上記表3の結果から、平均粒径が同一であっても、実施例に係る二次電池の方が比較例に較べて圧力の上昇が小さい。

【0087】電池缶内圧力が増加すると電池缶が膨れ易くなる。電池缶の膨れの度合いは、電池缶の材質や厚さを適宜好適に選定することによって防止することは可能であるが、電池缶の耐圧仕様をより簡略化するために圧力上昇が少ない活物質が望ましい。

【0088】本実施例に係る正極活物質によれば、所定の粒径を、より少ないSn添加量で達成できることから、電池缶内の圧力上昇をより効果的に防止することができる。

【0089】また表4に示すように $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ なる組成を有するように原料粉末を配合し、温度750℃～900℃で5時間焼成することにより、それぞれ比較例および実施例に係る正極活物質を調製した。得※

$\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ のX線回折模様の測定による結晶性評価

平均粒径 (μm)	(104) 面 半 値 巾		
	比較例 I	比較例 II	実施例
3.7	0.154 (z=0.750℃焼成)	0.085 (z=0.0001、900℃焼成)	0.081 (z=0.00001、900℃焼成)
4.4	0.132 (z=0.800℃焼成)	0.083 (z=0.00003、900℃焼成)	0.078 (z=0.000001、900℃焼成)

【0093】上記表4に示す結果から明らかなように、

50

Sn成分を添加していない(z=0)比較例Iの場合で

*【0083】前記のような容量維持率の改善効果が得られた理由は以下のように考えられる。すなわち、上記のEDX分析結果に示されるように、各実施例においてはSn元素化合物の偏析が生じにくく、活物質の全ての組織領域において均一な分散状態が得られたため、充放電に伴うLiイオン移動に際してLiイオンの拡散経路の大きな阻害因子が見かけ上低減したことによること、さらに、後述する理由で、基本的に粒子形状が空間的に成長してアスペクト比が1に近い球状となることにより、低温環境下でもLiイオン移動の自由度が保証されたためと考えられる。

【0084】また、前記 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 組成の正極活物質を使用した実施例および比較例に係る二次電池における電池内圧力の測定結果を下記表3および図3に示す。

【0085】

【表3】

※られた各正極活物質についてX線回折により回折模様を得て、この回折ピークの半価幅から正極活物質の結晶性を評価した。

【0090】なお上記X線回折模様の測定は、理学電気株式会社製のRINT2000を用いて実施した。またX線線源としてCu-K α 1線(波長1.5405Å)を用いて以下の機器条件で行った。管電圧と電流は各々40kV、40mA、発散スリット0.5°、散乱スリット0.5°、受光スリット幅0.15mm、さらにモノクロメーターを使用した。測定は走査速度2°/分、走査ステップ0.01°で走査軸は2 θ / θ の条件で行った。また半価幅は2 θ 軸で表記した回折模様の測定値からバックグラウンドを引き、回折ピーク強度(h)の半分の高さ(h/2)のピーク幅とした。そして、(104)面に由来する2 θ =45.4°±0.1°の半価幅をもって正極活物質の結晶性を評価した。

【0091】上記測定評価結果を下記表4に示す。

【0092】

【表4】

は、活物質の平均粒径を得るためには、必然的に低温焼成を実施する必要がある、そのため活物質の結晶性は低下し、実用に供することは困難であった。

【0094】一方、実施例に係る活物質の(104)面半価幅は、比較例ⅠⅠの従来品よりも狭く、結晶性が良好であることが判明した。この結果は、添加物が結晶性の擾乱因子となっているためであり、本実施例の方がより少ないSn添加量でも、目的の粒径を達成できることを明示している。

【0095】また、前記した実施例および比較例に係る正極活物質の組織内における添加元素化合物の分布状態を把握するために、EDX分析装置を用いて観察を行った。このEDX分析は、任意の観察視野において含有されている元素を2次元平面でマッピングして実施される。そして、添加した元素の化合物が偏析していれば、その偏析度合いに応じた大きさの画像として表示される。

【0096】上記実施例および比較例のうち、特に表4に示す実施例および比較例ⅠⅠについてのEDX分析図をそれぞれ図7および図8に示す。さらに、図2、表2～4に示す結果から総合的に考察すると、所望の平均粒径の活物質を得ようとする場合において、実施例の方がより少ないM元素成分の添加量で達成できることが判明する。このような結果を踏まえて、M元素成分を同じ添加量で含有させた場合、実施例においては、いずれの組成領域においても均一な混合状態が実現できる。そのため、実施例ではSn成分の粗大な偏析は観察されない。

【0097】一方、比較例においては、比較的粗大なSn成分原料を用いているため、その添加量を減少させると微小領域における組成にアンバランスが生じる。その結果、活物質の微細化効果を享受できない粒子が存在してくることになり、活物質粒子の平均粒径が増大化することになる。

【0098】また、前記のように調製した各実施例および比較例に係る正極活物質を用いて製造した二次電池の放電レート特性を下記の手順で測定した。すなわち、放電電流値は、1Cと3Cの二通りとし、1Cでの放電容量 $C_{ap}(1C)$ と3Cでの放電容量 $C_{ap}(3C)$ の比を測定した。なお、Cは放電率で、時間率(h)の逆数、つまり $C=1/h$ で表される。なお基準放電電流は、公称容量を定めた時間率(h)で除したものであり、例えば、1Cは、公称容量を1時間で放電させるための放電率である。ここでは、便宜的に、1時間で放電を終了する放電電流を1Cとした。よって、3Cは1Cの放電電流の3倍の電流値である。

【0099】また、各正極活物質粒子の短軸径/長軸径の比(アスペクト比)を、図4に示す手法で測定し、このアスペクト比とレート容量維持率との関係を図6に示す。

【0100】図6に示す結果から明らかなように、Sn

成分を添加しない($z=0$)比較例Ⅰにおいては、(110)ベクトル方向の成長、すなわちc軸に垂直な方向の成長が支配的となり、粒子形状は六角板状または扁平な饅頭型となり、アスペクト比は小さくなる。このような場合、塗布膜作製時にc軸方向に著しい選択配向を生じる。このとき正極活物質の充填時における空間的な等方性が失われ、電池のレート特性が悪化してしまう。また、同じ添加量でも実施例の方が、レート特性が優れているのは、形状制御効果がより有効に働いたためである。

【0101】つまり、正極活物質粒子の平均アスペクト比が1に近く、各粒子が球状の等方的構造を備えることにより、正極活物質粒子を電極に充填する際、配向性が空間的に相殺され、c軸方向に選択的に配向した従来の結晶構造に比べLiイオンの拡散移動度が増大したためである。さらに、均一な組成分布の実現によりLiイオン拡散経路が閉塞されなかったために、レート特性が大幅に向上したものと考えられる。

【0102】以上のように、本実施例に係る正極活物質は、サブミクロンスケールのより微細な材料を均一に添加して製造されているため、これまでは実現が困難とされてきた組成においても、添加成分による粒径微細化効果が得られ、活物質粒子の成長を抑制することを可能にした。これにより、低温環境下における電池特性が著しく改善できた。

【0103】しかも本実施例の活物質では基本的な粒子の形状が空間的に等方的に成長した球状度が高い形状が得られている。粒子の形状を球形の等方的構造とすることにより、正極活物質の充填時の方向が全ての空間的方向にランダムとなるため、一定の方向、すなわち、層を重ねるc軸方向に選択的に配向した従来の結晶構造に比べ、充放電に伴うLiの移動における拡散抵抗を最小限に抑えることが可能となり、電池の温度特性が改善され、さらにレート特性が飛躍的に向上した。

【0104】これらの原因は、微細な原料を用いることで、活物質の全組織において局所的な偏析がない均一な分布を有する正極活物質の合成が可能となったことに由来している。以上のことから本実施例では従来品と比較してリチウムイオン二次電池の温度特性およびレート特性を同時に満足させることが可能なりチウムイオン二次電池を提供することが可能になる。

【0105】

【発明の効果】以上説明の通り本発明に係る正極活物質、その製造方法および非水電解液二次電池によれば、正極活物質の粒径の微細化および球状化さらにシャープな粒度分布などに基づいて、優れた電池容量、充放電特性、温度特性(特に低温特性)などが得られる。その上で、電池内でのガス発生などを極力抑止することが可能となり、二次電池の安全性や品質を高めることができ

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一実施例としてのリチウムイオン二次電池の構造を示す半断面図。

【図2】正極活物質の平均粒径とM成分含有量と低温時の容量維持率との関係を示すグラフ。

【図3】正極活物質の平均粒径とM成分含有量と電池缶内圧力との関係を示すグラフ。

【図4】(a), (b)はそれぞれ実施例および比較例に係る正極活物質のアスペクト比を評価する方法を示す模式図。

【図5】(a), (b)はそれぞれ実施例および比較例に係る正極活物質の粒子形状を示す図。

【図6】正極活物質粒子のアスペクト比とレート容量維持率との関係を示すグラフ。

【図7】実施例に係る正極活物質のSEM観察組織図の上に、M成分としてのSn元素の分布状態を示すEDXデータを重ね合せた図。

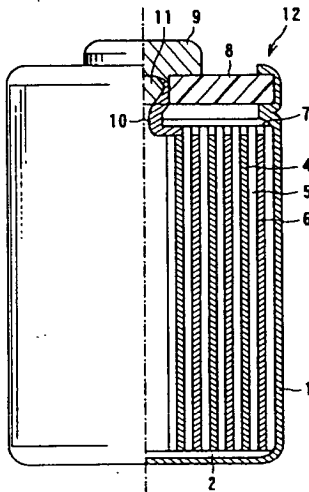
【図8】比較例に係る正極活物質のSEM観察組織図の

上に、M成分としてのSn元素の分布状態を示すEDXデータを重ね合せた図。

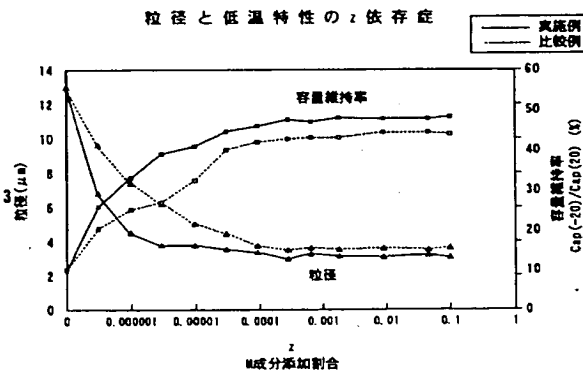
【符号の説明】

- 1 電池容器（電池缶）
- 2 絶縁体
- 3 電極群
- 4 正極
- 5 セパレータ
- 6 負極
- 7 絶縁紙
- 8 絶縁封口板
- 9 正極端子
- 10 正極リード
- 11 安全弁
- 12 非水電解液二次電池（リチウムイオン二次電池）
- 13 正極活物質粒子
- 14 偏析・凝集部

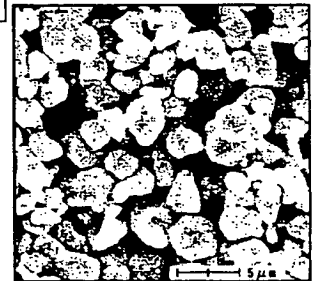
【図1】



【図2】

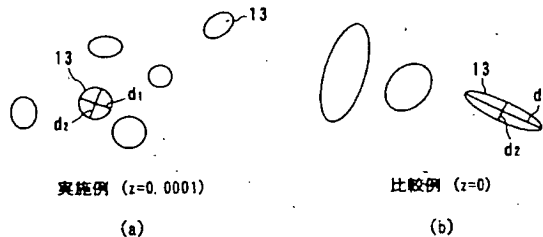


【図7】

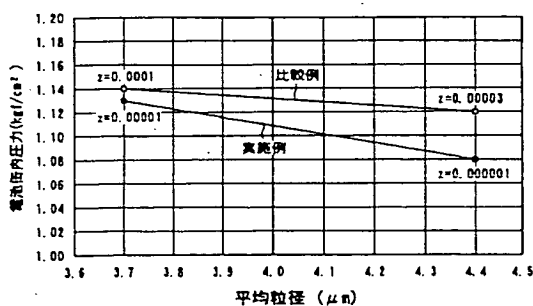


【図4】

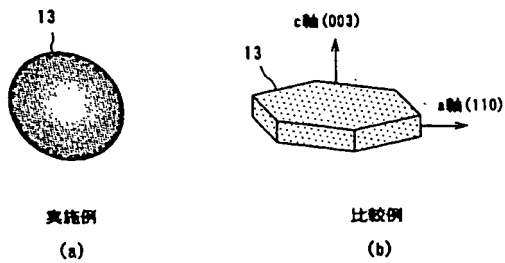
SEM写真による長軸径および短軸径の測定法



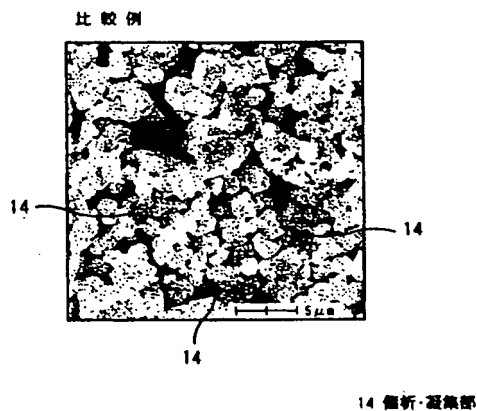
【図3】



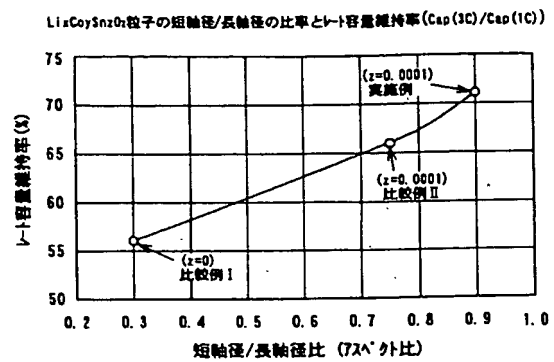
【図5】



【図8】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 雨宮 一樹
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 白川 康博
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ12 AJ14 AK03
AL06 AL07 AL08 AL12 AL16
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ02 CJ06 CJ08
DJ16 HJ01 HJ02 HJ04 HJ05
5H050 AA02 AA05 AA06 AA08 AA15
AA19 BA17 CA08 CA09 CB07
FA17 GA02 GA08 GA10 HA01
HA02 HA04 HA05